

Lösung der Perylen-Fluoreszenz durch Ag⁺-Ionen

H. Dreeskamp, A. Läufer und M. Zander

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig und Laboratorium
der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **38a**, 698–700 (1983);
eingegangen am 26. März 1983

Quenching of the Perylene Fluorescence by Ag⁺-Ions

The fluorescence of perylene in fluid solution ($\lambda_{0,0} = 440$ nm) is quenched by silver ions in a dynamic process according to a Stern-Volmer kinetics ($k_q = 2 \cdot 10^9 [1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$, in ethanol at 295 K). Simultaneously an unstructured long-wavelength emission ($\lambda_{\max} \approx 470$ nm) appears which we assign to a perylene/ Ag^+ exciplex. A similar emission is observed when other polycyclic aromatic compounds (PAC) are used, whose fluorescence as in the case of perylene is not easily quenched in an external heavy atom effect by iodopropane ($k_q \leq 10^6$). In these cases the excited PAC/ Ag^+ complex is long-lived enough to emit fluorescence since the intersystem crossing to the triplet system is slow due to the absence of an energetically favorable accepting triplet state.

In vielen Fällen wird die Fluoreszenz polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in fluider Lösung durch Alkylhalogenide wie Methyljodid oder 1-Jod-Propan („Äußere Schweratomstörer“) gelöscht (für eine Zusammenfassung siehe [1]). Die Lösung erfolgt in einem dynamischen Prozeß (Stern-Volmer-Kinetik) und beruht auf einer Schweratom-induzierten Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k_{TM} der Interkombination (Intersystem Crossing, ISC) vom fluoreszenzfähigen Singulett-Anregungszustand S_1 in das Triplettssystem [2]. Nach allen bisher vorliegenden Ergebnissen wird hierbei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Fluoreszenzlöschanismus der zu S_1 energetisch nächst benachbarte Triplettzustand T_n besetzt [3]. T_n kann der niedrigste Triplettzustand T_1 sein oder ein energetisch zwischen S_1 und T_1 liegender höherer Triplettzustand. Ferner sind einige Fälle (meso-substituierte Anthracene) bekannt, bei denen sich der akzeptierende Triplettzustand energetisch kurz oberhalb S_1 befindet. Hier ist die durch äußere Schweratomstörer induzierte Zunahme des ISC temperaturabhängig [4].

Aus kinetischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlösung polycyclischer Aromaten durch Alkylhalogenide angenähert exponentiell mit größer werdendem Energieintervall $\Delta E(S_1 - T_n)$ abnimmt [3], was in Übereinstimmung mit der Theorie strahlungsloser Übergänge in elektronisch

angeregten Molekülen steht [5]. In Abhängigkeit vom Termschema der unterschiedlichen Aromaten beobachtet man eine große Variation von k_q . So beträgt k_q (für 1-Jod-Propan als äußerem Schweratom-Störer, Benzol, 295 K) zum Beispiel beim Anthracen $3 \cdot 10^9$ und ist beim Perylen (**I**) $\leq 1.7 \cdot 10^5 [1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$ [3] (Formel von Perylen in Abbildung 1). Die $\Delta E(S_1 - T_n)$ -Beträge ergeben sich aus der Systematik der relativen Lage von Singulett- und Triplettzuständen polycyclischer Aromaten [6] resp. aus Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen [7] zu 0.75 kK (Anthracen) resp. 10.4 kK (Perylen).

Während die Fluoreszenz von **I** durch Alkylhalogenide praktisch nicht gelöscht wird (siehe auch [8]), beobachtet man eine erhebliche Fluoreszenzlösung bei Verwendung von Halogen-naphthalinen als äußere Schweratom-Störer [9]. In diesem Fall beruht aber die Fluoreszenzlösung nicht auf einer Zunahme von k_{TM} sondern kommt vermutlich durch eine Schweratom-induzierte intermolekulare Energieübertragung vom S_1 -Zustand des elektronisch angeregten **I** in den T_1 -Zustand des nicht angeregten Löschers zustande.

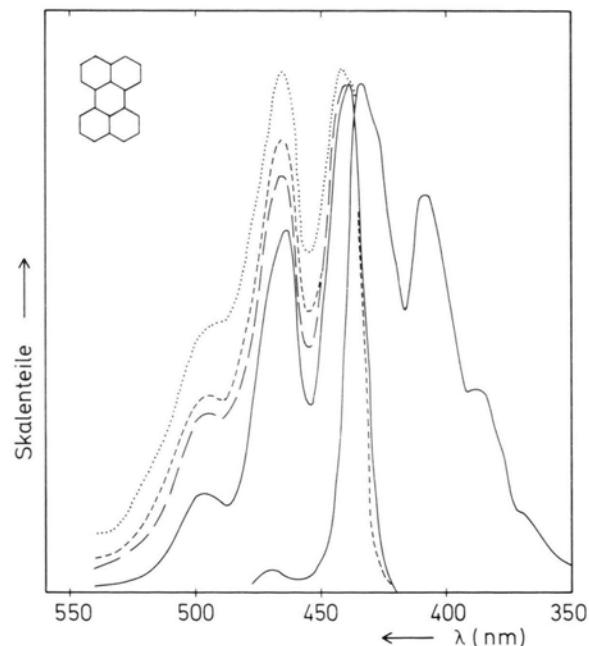


Abb. 1. Linker Teil: Fluoreszenzspektren von Perylen, $5 \cdot 10^{-5} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ in Ethanol bei 295 K. $\lambda_{\text{ex}} = 407$ nm, in Abwesenheit von AgNO_3 (durchgezogene Kurve), und in Anwesenheit von 0.05 M AgNO_3 (lang gestrichelte Kurve), 0.1 M AgNO_3 (kurz gestrichelte Kurve) und 0.2 M AgNO_3 (gepunktete Kurve). Zum besseren Vergleich wurden die Spektren auf stets gleiche Höhe der Bande bei 440 nm normiert. Rechter Teil: Fluoreszenzanregungsspektrum von Perylen, $5 \cdot 10^{-5} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ in Ethanol bei 295 K ($\lambda_{\text{em}} = 470$ nm) (die Fluoreszenzanregungsspektren bei Anwesenheit von AgNO_3 sind bei Normierung auf gleiche Höhe der 434 nm-Bande deckungsgleich).

Reprint requests to Prof. Dr. H. Dreeskamp, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hans-Sommer-Straße 10, D-3300 Braunschweig or Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

Generell kann aus den bisher vorliegenden Untersuchungen geschlossen werden, daß eine starke Lösung der **I**-Fluoreszenz bei Anwesenheit eines äußeren Schweratom-Störs immer durch einen anderen inneren Löschmechanismus als die Erhöhung der ISC-Rate erfolgt. Ein neues Beispiel hierfür fanden wir jetzt bei der Untersuchung der Fluoreszenzlösung von **I** (in Ethanol bei 295 K) durch Silbersalze (AgNO_3 , AgClO_4).

AgNO_3 und AgClO_4 bewirken einen deutlichen Löscheffekt auf die Fluoreszenz von **I**, verbunden mit einem Fluoreszenzumschlag, d. h., dem Auftreten einer neuen Fluoreszenz. In Abb. 1 sind die Fluoresenzspektren von **I** in Abwesenheit und in Anwesenheit von AgNO_3 in drei verschiedenen Konzentrationen (0,05 M, 0,1 M und 0,2 M) wiedergegeben. Die Spektren sind zum besseren Vergleich auf stets gleiche Höhe der kurzwelligsten Bande normiert. Offensichtlich kommen die Emissionsspektren bei Anwesenheit von AgNO_3 durch die Überlagerung des Perylenpektrums mit einem längerwelligen, unstrukturierten Spektrum zustande. Dabei erfolgt die Lösung der Perylenfluoreszenz, wie Intensitäts- und Lebensdauermessungen ergaben, in einem dynamischen Prozeß nach Stern-Volmer-Kinetik.

Analoge Effekte wurden bei Anwendung von AgClO_4 beobachtet. Hingegen hat LiNO_3 keinen Einfluß auf die Intensität und das Spektrum der **I**-Fluoreszenz. Hieraus muß geschlossen werden, daß das Ag^+ -Ion die für den beobachteten Effekt verantwortliche Spezies ist.

Die Messung zeitaufgelöster Fluoresenzspektren im System **I**/ AgNO_3 ergab ein gegenüber der Abnahme der **I**-Fluoreszenz zeitlich verzögertes Auftreten der längerwelligen unstrukturierten Bande, d. h., daß diese Bande von einem Folgeprodukt der Fluoreszenzlösung von **I** emittiert wird.

Mit einem dynamischen Mechanismus der Fluoreszenzlösung von **I** steht auch in Übereinstimmung, daß die in Abb. 1 ebenfalls angegebenen (und auf gleiche Höhe der längstwelligen Bande normierten) Fluoreszenzanregungsspektren (gemessen im gesamten Spektralbereich des Fluoresenzspektrums) durch die Anwesenheit von AgNO_3 oder AgClO_4 gegenüber dem Anregungsspektrum bei Abwesenheit der Löscher nicht geändert werden. Wir schließen daher die Bildung von Charge-Transfer-Grundzustandkomplexen zwischen **I** und Silbersalz, die zur Fluoreszenzlösung in einem statischen Mechanismus führen könnte, aus.

Die aufgrund ihrer Lage und ihrer fehlenden Schwingungsstruktur nächstliegende Interpretation der beobachteten langwelligen Emission ($\lambda_{\max} \approx 470 \text{ nm}$) ist, daß sie von einem fluoreszenzfähigen *Exciplex* aus Perylen (im S_1 -Zustand) und dem Ag^+ -Ion (im Grundzustand) stammt. Exciplexe dieses Typs sind in der Literatur bisher offenbar nicht beschrieben.

Aus Stern-Volmer-Geraden, die aus Intensitäts- und Lebensdauermessungen an der kürzestwelligen (440 nm), von der Exciplexemission nur wenig überlagerten Fluoreszenzbande von **I** erhalten wurden, ergibt sich für die Fluoreszenzlösung mit AgNO_3 und AgClO_4 eine Halbwertslöschkonzentration von $1 \cdot 10^{-1} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ und eine

Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlösung von $2 \cdot 10^9 [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$ (Fluoreszenzlebensdauer von **I** in Abwesenheit von Löschern: 4,8 nsec [3]). Ähnliche k_q wurden von Saito et al. [10] an einer Reihe von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen für AgClO_4 als Löscher (Ethanol, Raumtemperatur) gemessen, aber in allen Fällen handelt es sich um Verbindungen, deren Fluoreszenz auch durch Alkylhalogenide leicht gelöscht wird [3]. Die hier aufgrund der Erfahrungen [3] mögliche Schweratom-(Silber)-induzierte Erhöhung der ISC-Rate wurde durch den Nachweis der Bildung des Triplet-Zustandes bei der Lösung (Triplet-Triplet-Absorptionsmessungen) als innerer Mechanismus der Fluoreszenzlösung erkannt [10]. Auch die Untersuchungen von Nosaka et al. [11] sowie Nakamura et al. [12] über die Fluoreszenzlösung von Pyren (in wässriger Lösung mittels Coffein solubilisiert, resp. in wässriger Natriumlaurylsulfatmicellarer Lösung) durch verschiedene Schwermetallionen ergaben eine deutliche Lösung der Pyrenfluoreszenz durch Ag^+ -Ionen. Bei keiner der untersuchten Verbindungen jedoch wurde eine Veränderung des Fluoresenzspektrums, bzw. ein Fluoreszenzumschlag, in Anwesenheit der Metallion-Löscher beobachtet [13]. Eigene Kontrollmessungen an Anthracen führten zu deckungsgleichen Emissionsspektren (Auftragung nach Art der Abb. 1) unabhängig von der Ag^+ -Ionenkonzentration.

Ganz analoge Beobachtungen wie bei Perylen in Anwesenheit von Silbersalzen machten wir auch bei 3-Methyl-perylen, 2-Naphthyl-3-perylenyl-methan und Naphthof[2.3.2'.3']carbazol. Auch bei diesen Verbindungen ist die Fluoreszenzlösung durch AgNO_3 und AgClO_4 mit dem Auftreten einer neuen längerwellig liegenden, unstrukturierten Fluoreszenzbande verbunden, die wir als Exciplexfluoreszenz interpretieren. Wie bei **I** wird die Fluoreszenz dieser Verbindungen durch Alkylhalogenide im äußeren Schweratomeffekt nur schwach gelöscht ($k_q \leq 10^6 [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$ [3]).

Experimentelles

Substanzen: Alle Substanzen stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rügerswerke AG, Castrop-Rauxel. Sie waren bis zur Konstanz ihrer Ultravioletten- und Fluoresenzspektren gereinigt. Ethanol 99,5% Merck p.A., LiNO_3 , AgNO_3 , AgClO_4 , Merck p.A.

Messungen: Die Fluoresenzspektren, Fluoreszenzanregungsspektren sowie Stern-Volmer-Geraden wurden an einem Perkin-Elmer-Spektrofluorimeter MPF 44 E gemessen. Die Messungen der Fluoreszenzabklingvorgänge erfolgten nach der Mono-Photon-Technik mit Bauteilen der Firma Ortek und einem Monochromator im Anregungsstrahlengang. Zur Messung der zeitaufgelösten Emissionspektren wurden verschiedene Interferenzfilter (Balzers) in den Emissionsstrahlengang eingesetzt. Die experimentellen Daten wurden nach einer numerischen Dekonvolutionstechnik mit einem Wang-2200-Rechner ausgewertet.

Herrn K. Bullik danken wir für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

- [1] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
- [2] T. Medinger u. F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. **61**, 620, 3393 (1965).
- [3] H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Ber. Bunsenges. **78**, 1328 (1974).
- [4] H. Dreeskamp. u. J. Pabst, Chem. Phys. Lett. **61**, 262 (1979).
- [5] siehe: W. Siebrand, The Triplet State, Cambridge University Press 1967; J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, John Wiley and Sons, New York 1970.
- [6] siehe: M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York 1968.
- [7] J. B. Birks, Organic Molecular Photophysics, Vol. 1, John Wiley and Sons, London 1973.
- [8] M. Zander, Fresenius Z. analyt. Chem. **229**, 352 (1967).
- [9] M. Zander, H. Dreeskamp u. E. Koch, Z. Naturforsch. **29a**, 1518 (1974).
- [10] T. Saito, S. Yashoshima, H. Masuhara u. N. Mataga, Chem. Phys. Lett. **59**, 193 (1978).
- [11] Y. Nosaka, A. Kira u. M. Imamura, J. Phys. Chem. **85**, 1353 (1981).
- [12] T. Nakamura, A. Kira u. M. Imamura, J. Phys. Chem. **86**, 3359 (1982).
- [13] M. Imamura, pers. Mitteilung.